

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

KATEDRA OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ V PRŮMYSLU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Chemická charakterizace a ekologické zhodnocení pyrolýzy při úpravě kovových kalů

Chemical Characterization and Environmental Evaluation of the Pyrolysis of Metal
Sludges

Student: Jiří Kubečka

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Jana Seidlerová, CSc.

Ostrava 2010

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list + zásady pro vypracování BP | 5. Textová část BP |
| 2. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 6. Seznam použité literatury |
| 3. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 7. Přílohy |
| 4. Obsah BP | |

ad 1) Titulním listem je originál zadání BP, který student obdrží na své oborové katedře. Za titulním listem následují tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“.

ad 2) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. *V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.*

ad 3) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 4) Obsah BP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 5)

Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP nemusí obsahovat experimentální (aplikační) část.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 7).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U

vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 6) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 7) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře:

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra

uprostřed:

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

dole:

Rok

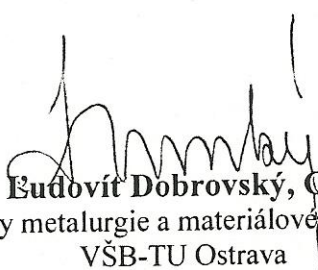
Jméno a příjmení

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON včetně abstraktu a klíčových slov v češtině a angličtině.

IV.

Bakalářská práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2009/2010.

Ostrava 30. 11. 2009


Prof. Ing. Eudovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Za cenné rady, připomínky a vstřícnost poskytnuté při vypracování této bakalářské práce děkuji vedoucí paní doc. Ing. Janě Seidlerové, CSc., Ing. Romanu Gaborovi a Ing. Šárce Tomisové. Dále pak děkuji společnosti VÚHŽ, a. s. za umožnění provedení experimentu na pyrolýzní jednotce. Práce vznikla za finanční podpory projektu GAČR, reg. Číslo 205/08/0869 a grantu MŠMT SP/2010141.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se věnuje zpracování kovových kalů, které vznikají při mechanické a povrchové úpravě kovů a jejich možnému využití jako druhotné suroviny v hutním průmyslu a omezení ukládání těchto odpadů na skládky nebezpečných odpadů. V předkládané práci byly hodnoceny vybrané kovové kaly z pohledu chemického složení a možnosti jejich zpracování vzhledem k dalšímu využití těchto odpadů jako druhotné suroviny. Pro tyto účely byla záměrně zvolena pyrolýzní technologie, jejíž aplikací je možné dosáhnout odstranění kapalné fáze a požadované změny chemického složení vzhledem k jeho metalurgickému využití.

Klíčová slova: Kovový kal, pyrolýza, odpad, druhotná surovina.

Abstract

This thesis deals with the processing of metallic sludge produced in the mechanical and surface treatment of metals and their potential use as secondary raw materials in the steel industry and restrictions on storage of waste at landfills for hazardous waste. In the present work were evaluated by selected metal sludges in terms of chemical composition and their treatment options because of the additional use of secondary raw materials. For this purpose, was deliberately chosen pyrolysis technology, whose applications can be achieved by removing the liquid phase and the required changes in chemical composition due to its use metallurgical.

Keywords: metal sludge, pyrolysis, waste, secondary material.

Obsah

Obsah	1
1. Úvod.....	2
2. Teoretická část	3
2.1 Vznik a nakládání s kovovými kaly	3
2.1.1 Legislativa odpadového hospodářství.....	3
2.1.2 Základní pojmy	4
2.2 Postupy hodnocení kovových kalů.....	6
2.2.1 Hodnocení nebezpečnosti odpadů pro životní prostředí.....	6
2.2.2 Postupy hodnocení dle vyhlášky č. 294/2005 Sb.	7
2.3 Shrnutí dosavadních recyklačních postupů	11
2.3.1 Superkritická fluidní extrakce.....	11
2.3.2 Termické metody	13
3. Experimentální část.....	18
3.1 Použité experimentální metody a zařízení	18
3.1.1 Metody chemické analýzy	18
3.2 Chemická charakterizace sledovaného odpadu.....	23
3.3 Experimentální ověření vybraného recyklačního postupu.....	27
4. Diskuse.....	29
5. Závěr	33
6. Použitá literatura	34
Seznam příloh	37
Seznam obrázků a grafů.....	38
Seznam tabulek.....	39
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	40

1. Úvod

V současné době se problematika produkce, zpracování a ukládání odpadů stává čím dál tím více diskutovanějším problémem lidské společnosti a to nejen z hlediska ekonomického, ale hlavně z hlediska ochrany životního prostředí. Ve velké míře tato problematika souvisí se vzrůstající materiálovou spotřebou v průmyslových odvětvích, ale také se stále narůstající lidskou populací a jejími nároky a potřebami, než tomu bylo např. před sto lety. V posledních letech se proto musela zavést patřičná opatření, která by tuto problematiku měla řešit.

Jedním z těchto opatření je recyklace odpadů a jejich následné využití jako druhotných surovin. Tato alternativa jak odpady dále zpracovávat již našla uplatnění u některých druhů odpadů, jako jsou např. plasty, papír nebo sklo.

Tato bakalářská práce se věnuje dalšímu možnému využití odpadů a to především kovovým kalům, které vznikají při broušení a obrábění kovů a řadí se k odpadům nebezpečným. Vhodnou možností jak tento typ odpadu zpracovávat se jeví pyrolýza. Cílem této práce je tedy detailně charakterizovat brusné kaly a ověřit možnost využití vybrané recyklační technologie pro úpravu tohoto nebezpečného odpadu zejména s ohledem na odstranění kapalného podílu a vznikající tuhý produkt.

2. Teoretická část

Teoretická část této bakalářské práce je rozdělena do několika odstavců, ve kterých je věnována větší pozornost následujícím bodům:

- vzniku a nakládáním s kovovými kaly a souvisejícími legislativními prameny,
- postupům hodnocení tohoto typu odpadu,
- dosavadními recyklačními postupy úpravy.

2.1 *Vznik a nakládání s kovovými kaly*

Vznik a způsoby nakládání s kovovými odpady a odpady jako celku jsou v současnosti jedním z nejdiskutovanějších témat průmyslově vyspělých zemí celého světa. Jedním ze základních předpisů zabývajících se problematikou odpadů jsou legislativní ustanovení, které jsou stěžejními dokumenty právní úpravy všech států světa.

2.1.1 **Legislativa odpadového hospodářství**

Jakým způsobem s odpady nakládat se zabývá poměrně nové technologické odvětví, které se označuje pojmem „Odpadové hospodářství“. Tento obor je především zaměřený na omezení a předcházení vzniku odpadů. Pokud odpad vznikne, pak odpadové hospodářství zajistí jeho sběr, shromažďování, úpravu, výkup, přepravu, využití a zneškodňování [1].

Základní právní dokument upravující problematiku odpadů v České republice je zákon č. 185/2001 Sb., spolu s vyhláškou MŽP ČR č. 294/2005 o odpadech a o změně některých dalších zákonů, novelizován zákonem č. 383/2008 Sb. a o podmínkách ukládání nebezpečných odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 sbírky, o podrobnostech nakládání s odpady [2,3].

V Evropské Unii tuto problematiku upravuje *Rámcová směrnice o odpadech* 91/156/EEC, která ukládá členským státům, že musí zajistit, aby zneškodňování a regenerace odpadu probíhaly takovým způsobem, který zabraňuje vstupům cizorodých látek do složek životního prostředí. Navíc musí zajistit, aby zneškodňování odpadu nepředstavovalo nesnáze pro veřejnost, a to formou nadměrného hluku nebo nepříjemného zápachu či degradace místa speciálního národního zájmu. K této

základní směrnici dále patří *Směrnice o nebezpečném odpadu* (91/689/EEC), která stanovuje rámec pro EU standardy pro hospodaření s nebezpečným odpadem. Jako taková tato směrnice doplňuje rámcovou směrnici o odpadech, která vytváří legislativní rámec pro veškerý odpad (tj. ostatní i nebezpečný). Zejména vytváří klíčové definice toho, z čeho je odpad složen a jakým způsobem lze odpad zneškodňovat a regenerovat.

2.1.2 Základní pojmy

Legislativa odpadového hospodářství České republiky, kterou spravuje již výše uvedený zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech, definuje například tyto základní pojmy:

1. **Odpad** – je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit,
2. **Nebezpečný odpad** - odpad uvedený v Seznamu nebezpečných odpadů uvedeném v prováděcím právním předpise a jakýkoliv jiný odpad vykazující jednu nebo více nebezpečných vlastností, jako jsou např. výbušnost, oxidační schopnost, hořlavost, mutagenitu, teratogenitu, ekotoxická, žíravost, toxicitu, dráždivost, škodlivost zdraví aj.,
3. **Nakládání s odpady** – jejich shromažďování, soustředování, sběr, výkup, třídění, přeprava a doprava, skladování, úprava, využívání a odstraňování,
4. **Shromažďování odpadů** - krátkodobé soustředování odpadů do shromažďovacích prostředků v místě jejich vzniku před dalším nakládáním s odpady,
5. **Skladování odpadů** - přechodné umístění odpadů, které byly soustředěny (shromážděny, sesbírány, vykoupěny) do zařízení k tomu určeného a jejich ponechání v něm,
6. **Skládka odpadů** – přechodné umístění odpadů, které byly soustředěny (shromážděny, sesbírány, vykoupěny) do zařízení k tomu určeného a jejich ponechání v něm,
7. **Skládka odpadů** – technické zařízení určené k odstraňování odpadů jejich trvalým a řízeným uložením na zemi nebo do země,
8. **Úprava odpadů** – každá činnost, která vede ke změně chemických, biologických nebo fyzikálních vlastností odpadů (včetně jejich třídění) za účelem umožnění nebo usnadnění jejich dopravy, využití, odstraňování nebo za účelem snížení jejich objemu, případně snížení jejich nebezpečných vlastností,

9. **Materiálové využití odpadů** – náhrada prvotních surovin látkami získanými z odpadů, které lze považovat za druhotné suroviny, nebo využití látkových vlastností odpadů k původnímu účelu nebo k jiným účelům, s výjimkou bezprostředního získání energie,
10. **Energetické využití odpadů** – použití odpadů hlavně způsobem jako paliva za účelem získání jejich energetického obsahu nebo jiným způsobem k výrobě energie [2].

Pojem kovový kal můžeme definovat jako směs kapalin a pevných částic (směs kapalných a pevných odpadů oddělených z různých typů kapalin jako výsledek přírodních nebo umělých procesů) [8], nejčastěji se jedná o organické oleje, a jako odpad, který vykazuje některé z nebezpečných vlastností uvedených ve vyhlášce MŽP ČR č. 294/2005 o podmínkách ukládání nebezpečných odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady [3] a který vzniká při mechanické a fyzikální úpravě kovů.

Kovové kaly tedy vznikají především ze strojírenství, a to z povrchové (fyzikální a mechanické) úpravy kovů, jako je broušení a obrábění kovových materiálů. V dnešní době Česká republika produkuje 20 528,74 tun ročně, toto množství je z roku 2008 [4]. V jiných státech Evropské Unie je produkce tohoto typu odpadu daleko vyšší, například v Německu je produkce kovových kalů v rozmezí 130 000 – 250 000 tun za rok a ve Francii 50 000 tun za rok [5].

Na Severní Moravě patří mezi největší producenty těchto odpadů zejména firmy zabývající se hutní nebo strojírenskou výrobou. Mezi tyto průmyslové podniky patří:

- Vítkovice Heavy Machinery, a. s.
- Tawesco Kopřivnice, s. r. o.
- ArcelorMittal Ostrava, a. s.
- Třinecké železářny, a. s.
- Evraz Vítkovice steel, a. s.

Podle katalogu odpadů České informační agentury životního prostředí CENIA je tento typ odpadu veden jako nebezpečný a katalogizován pod číslem 12 01 18 [9]. Jeho nebezpečnost spočívá především ve velkém obsahu organického podílu, který činí až 30%. Jsou to především oleje, které tak svým obsahem činí tento odpad nebezpečným. Právě

z důvodu obsahu organických látek se kovové kaly ukládají na skládce nebezpečného odpadu. Před tím než se tento odpad uloží, stabilizuje se dle vyhlášky MŽP ČR č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání nebezpečných odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady [3].

2.2 Postupy hodnocení kovových kalů

K úkolům odpadového hospodářství také patří tzv. hodnocení odpadů. Toto hodnocení spočívá v posuzování vlastností a charakteristik odpadů a dále také v prisuzování vlastností jednotlivým skupinám odpadů jako základních kritérií pro jejich nakládání. Z hlediska hodnocení odpadu a následného analytického zájmu lze postupy hodnocení rozdělit do dvou skupin:

- definované odpadovou legislativou
- komplexní přístup hodnocení odpadu

Rozdíl mezi těmito dvěma postupy spočívá v jejich různorodém pohledu na způsob hodnocení. Hodnocení definované odpadovou legislativou se často omezuje jen na materiálovou podstatu odpadu s cílem jeho zařazení do definované skupiny, dále se zde sledují stopové a matriční prvky, podle kterých pak můžeme odpad zařadit do Katalogu odpadů. U komplexního přístupu hodnocení odpadu se sleduje nejen jeho chemická podstata, ale především fázová a strukturní identifikace, včetně způsobu vazby jednotlivých toxických látek a dále zahrnuje i granulometrickou a morfologickou analýzu sledovaného odpadu [1].

2.2.1 Hodnocení nebezpečnosti odpadů pro životní prostředí

Jednou z hlavních charakteristik odpadů je právě jejich chemické složení. Podle této chemické charakterizace pak můžeme posoudit, zda a jak je daný odpad nebezpečný pro životní prostředí a člověka. K tomuto posouzení nám dnes slouží analytická chemie, jejíž rozvoj umožnil sledování nejen funkcí a významů konstitučních prvků, ale především tzv. stopových prvků nezbytných pro veškeré životní pochody, a to nejen z hlediska jejich nezbytnosti, ale také z hlediska jejich nebezpečnosti. Výskyt těchto prvků může být jedním z prvních indikátorů podávajících informace o nebezpečnosti odpadu [1].

O tom zda bude odpad nebezpečný lze odvodit od množství škodlivých prvků vstupujících do výrobního procesu. Při posuzování škodlivosti prvků se pak musí vycházet z několika hledisek:

- tepelná stálost prvků při procesu výroby
- koncentrace tohoto prvku v materiálu
- forma výskytu prvku ve vstupujících surovinách
- koncentrace a forma výskytu v odpadních produktech
- biotoxicita konkrétní formy prvku

Jako škodlivé pak nejsou hodnoceny ty prvky, které i přes svou značnou toxicitu jsou v surovinách obsaženy v koncentracích, které se po přechodu výrobním procesem nezmění v biotoxické koncentrace ať už v plynných či kapalných produktech. Avšak existují prvky, které se také vyskytují v poměrně malých koncentracích, ale po průchodu technologickým procesem překročí mez škodlivosti. Pak se tyto prvky dále dělí do čtyř skupin [1]:

- I. Prvky s nejvyšším potenciálem nebezpečnosti: B, C, N, S, As, Pb, Hg, Cd aj.
- II. Prvky se středním potenciálem nebezpečnosti: V, Zn, Cu, Cr, Ni, F.
- III. Prvky s malým potenciálem nebezpečnosti: Ba, Ge, Sr, Br, Cl.
- IV. Potenciálně nebezpečné prvky, které se vyskytují v rudách v zanedbatelných koncentracích: Be, Ag, Sn, Tl.

2.2.2 Postupy hodnocení dle vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Vyhláška č. 294/2005 Sb. udává další možné postupy hodnocení odpadů před uložením na skládku, a to:

- Hodnocení odpadů podle vyluhovatelnosti
- Hodnocení podle mísitelnosti odpadů
- Slučitelnost odpadů
- Skládkování

Každá z těchto uvedených kategorií hodnocení odpadů musí splňovat přísná kritéria, které jsou uvedeny v jednotlivých přílohách této vyhlášky.

Hodnocení odpadů podle vyluhovatelnosti

Celý tento postup se dá rozdělit do tří skupin:

1. Úprava vzorku a příprava vodného výluhu
2. Analytické metody
3. Třídy vyluhovatelnosti

Postup hodnocení vyluhovatelnosti odpadů je pak stanoven v metodickém pokynu Ministerstva životního prostředí k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů [9]. Tento dokument popisuje jakým způsobem vodný výluh připravit a jak s ním dále nakládat.

Úprava vzorku a příprava vodného výluhu

Nejprve je nutno definovat pojem vodný výluh. Jedná se o výluh, který byl připraven ze vzorku odpadu podle stanoveného postupu vyluhování odpadů ve vodě [9].

Prvním krokem přípravy vodného výluhu je ověření vlastností odpadu, jako jsou například výbušnost, hořlavost, oxidační schopnost aj. Poté se takto upravený vzorek vyluhuje vodou, většinou se toto děje 24 hodin. Po uplynutí doby vyluhování se vzorek filtruje, aby se zbavil pevné fáze. Filtrát se pak podrobuje další analýze.

Analytické metody

Při stanovení chemického složení vodného výluhu se nejčastěji využívají spektrální analytické metody jako např. Atomová emisní spektroskopie a Atomová absorpční spektroskopie. Použití těchto metod uvádí příloha č. 12 vyhlášky č. 294/2005 Sb. [3].

Zařazení do tříd vyluhovatelnosti

Třída vyluhovatelnosti je definována jako množina limitních hodnot ukazatelů vybraných chemických látek (škodlivin) uvolněných do prvního výluhu. Limitní hodnoty pak představují nejvyšší přípustné hodnoty koncentrací těchto látek pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti (s výjimkou ekotoxicity, která naopak představuje nejnižší přípustnou hodnotu) [8]. Rozlišují se celkem tři třídy vyluhovatelnosti třída I, IIa, IIb, III. Nejvýše přípustné koncentrace se udávají v mg.l^{-1} . Hodnoty limitních koncentrací pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti ve vodném výluhu odpadu jsou uvedeny v tabulce č. 2. Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti podle vyhlášky č. 294/2005 Sb., která je uvedena v příloze č. 1 této práce [3].

Hodnocení podle mísitelnosti odpadů

Mísitelnost je definována jako kritérium pro posuzování možnosti společného ukládání dvou nebo více druhů odpadů na skládku. Odpady navzájem mísitelné jsou takové odpady, u kterých při společném uložení na skládku nedochází k vzájemným reakcím s nežádoucími projevy. Za tyto nežádoucí projevy se podle vyhlášky 294/2005 Sb. považuje především vývin tepla s možností započetí hoření, vývin hořlavých nebo toxických plynů a vytvoření podmínek pro zvýšení vyluhovatelnosti škodlivých látek z odpadu do vnitřních skládkových vod.

Postup hodnocení mísitelnosti odpadů

Každý původce odpadů nebo oprávněná osoba v základním popisu musí vyhodnotit, zda chemické látky nebo přípravky obsažené v odpadu nemohou způsobit při smíchání s jinými odpady nežádoucí reakce. Pokud ovšem takové riziko existuje, pak tato odpovědná osoba zaznamenaná v základním popisu odpadu s jakými chemickými látkami, přípravky nebo odpady se tento odpad nemůže směšovat, popřípadě jaké se mají při ukládání odpadu učinit opatření, aby se těmito nežádoucími reakcemi zabránilo [3].

Nejen původce odpadů, ale také provozovatel skládky musí při každé přejímce odpadu na skládku posoudit, zda chemické látky a přípravky obsažené v přejímaném odpadu nebudou v takovém stavu a množství, v jakých jsou přítomny v tomto odpadu, reagovat s odpady uloženými v aktivní vrstvě skládky za vzniku nežádoucích projevů a také vyhodnotí neutralizační kapacitu odpadu, což je schopnost 1 litru vodného výluhu odpadu vázat určité látkové množství jednosytné kyseliny nebo zásady. Podle toho se stanovují dva typy neutralizačních kapacit – kyselinová neutralizační kapacita KNK a zásaditá neutralizační kapacita ZNK [3,6].

Slučitelnost odpadů

Dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. se do jednoho sektoru skládky nesmějí ukládat zejména tyto druhy odpadů:

- odpady upravené – stabilizované anorganickými pojivy a odpady s vysokým obsahem síry (např. energosádrovec) s odpady podléhajícími biologickému rozkladu (např. s komunálním odpadem),
- odpady se zvýšeným obsahem kovů (anorganické odpady s obsahem kovů ze zpracování kovů, z povrchové úpravy kovů, z hydrometalurgie

neželezných kovů) s odpady podléhajícími biologickému rozkladu (např. s komunálním odpadem),

- odpady s obsahem dusičnanů (např. obaly se zbytky umělých hnojiv) s odpady obsahujícími ropné látky,
- odpady s obsahem kyanidů s odpady podléhajícími biologickému rozkladu (např. komunální odpady) nebo s odpady s kyselou reakcí.

Skládkování

Pojem skládkování je definován jako přechodné umístění odpadů do zařízení k tomu určeném – na skládce odpadů. Skládka odpadů je technické zařízení určené k odstraňování odpadů jejich trvalým a řízeným uložením do země nebo na jejím povrchu. Před uložením na skládku musí odpad splňovat několik podmínek, které popisuje příloha č. 4 k vyhlášce č. 294/2005 Sb. Některé příklady z těchto podmínek jsou:

1. Odpady upravené fyzikálně – chemickými procesy (např. solidifikací, vitrifikací, neutralizací) nesmějí být ukládány na skládky skupiny S - IO (skupina inertní odpad) a S – OO3 (skládky kategorie ostatní s vysokým obsahem organických biologicky rozložitelných látek a nelze je hodnotit na základě jejich vodného výluhu).
2. Popílky ze spaloven nebezpečných odpadů smějí být ukládány pouze po stabilizaci v odděleném prostoru skládky odpadů.
3. U všech odpadů ukládaných na skládky musí být splněny podmínky mísitelnosti.

V současné době je ukládání odpadů na skládky jedním z nejvíce řešených problémů nejen v České republice, ale také v různých zemích Evropské unie. Jedním ze základních dokumentů, který ošetřuje množství odpadů ukládaných na skládky je zákon č.76/2002 Sb., o integrované prevenci a o omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon o integrované prevenci). Tento zákon se týká především velkých průmyslových a zemědělských podniků, výrobců potravin a krmiv, provozovatelů skládek, spaloven a dalších podniků produkujících odpad a pro dotčené podniky to znamená mnohem důkladnější a komplexnější přístup k minimalizaci a prevenci znečišťování životního prostředí [3,11].

2.3 Shrnutí dosavadních recyklačních postupů

Se stále rostoucí produkcí kovových odpadů nejen v České republice, ale i v jiných státech Evropské unie se musely zavést technologie, které by produkci těchto odpadů výrazně snížily nebo by umožnily jejich recyklaci a možnosti využití jako druhotných surovin například při výrobě oceli a dále využití jejich energetického potenciálu, a tím tak výrazně snížit jejich ukládání na skládku. Mezi některé již používané technologie patří například využití Superkritické fluidní extrakce nebo termických metod.

2.3.1 Superkritická fluidní extrakce

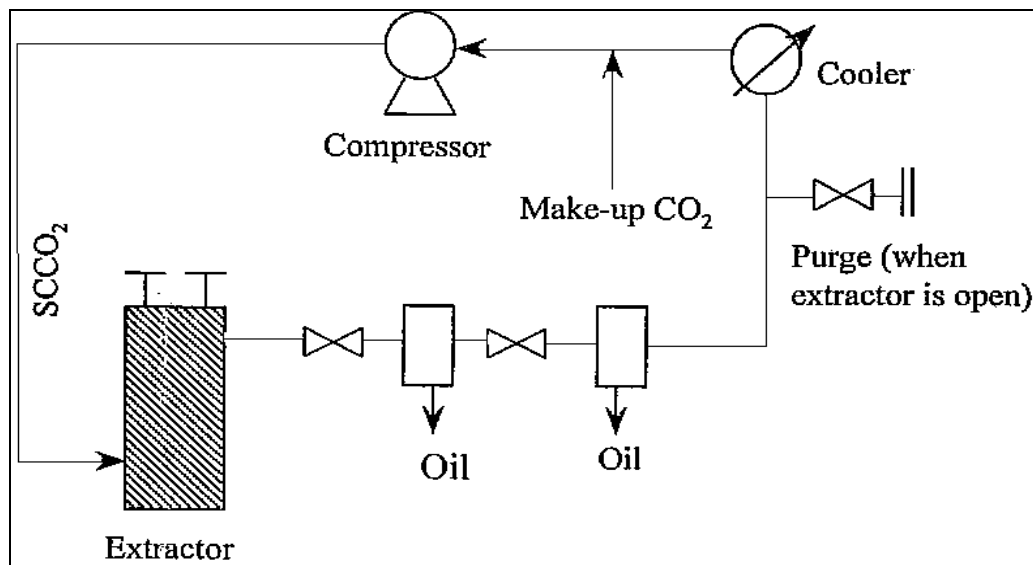
Principem této metody je použití tekutiny v tzv. superkritickém stavu. Tekutina v superkritickém stavu je vysoce stlačený plyn. Vlastnosti tekutiny v tomto superkritickém stavu tvoří přechod mezi vlastnostmi plynů a kapalin a tím zvyšují účinnost přestupu látek. Tekutina má zvýšenou solvatační schopnost, hustotu a difuzivitu podobnou kapalinám, viskozita této kapaliny je naproti tomu srovnatelná s viskozitou plynů. Superkritická fluidní extrakce umožňuje provádět kontinuální extrakci, což je extrakce, která je prováděná nepřetržitým způsobem, ale je časově náročnější. Při extrakci dále může být regulován tlak tekutiny, který umožňuje například extrahovat ze vzorku složky, které mají nízkou extrakční účinnost [6].

Pro tuto extrakci se nejčastěji používá právě CO_2 , který má nízkou kritickou teplotu, která činí $31,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ a kritický tlak 78 atm. (7,9 MPa) . CO_2 je levný, netoxický, nehořlavý a málo reaktivní. Výhody použití superkritického CO_2 spočívají především v jeho vysoké rozpustnosti plynů a dobrém přenosu hmoty. Těchto výhod se využívá právě při zpracování a recyklaci kovových kalů a zaolejovaných brusných kalů v Německém technickém institutu Forschungszentrum Karlsruhe [5,8]. Naopak nevýhodou této metody jsou vysoké náklady na údržbu, náročnost vybavení díky vysokému tlaku atd. Srovnání uvádím níže v tabulce tab. 1 [19].

Tab. 1. Výhody a nevýhody metody extrakce superkritickým CO₂

Výhody	Nevýhody
Netoxické	Náročné na vybavení díky vysokému tlaku
Jednoduše odstranitelné	Drahé vybavení
Nehořlavé	Relativně chudé rozpouštědlo
Slabá solvatace	Reaktivní se silnými nukleofily
Vysoká rozpustnost plynů	
Dobrý přenos hmoty	

Na obr. 2 je znázorněno zjednodušené schéma procesu superkritické fluidní extrakce s CO₂ využívané pro čištění a recyklaci kovových kalů. Nejprve se CO₂ upraví na kritické hodnoty pomocí kompresoru a chladiče. Takto upravený oxid uhličitý se pak přivádí do extraktoru jako rozpouštědlo, kde protéká tuhým odpadem, který je v tomto zařízení umístěn. Zde pak dochází k oddělení olejů od pevné fáze a zbytkový CO₂ je pak dále veden zpět do chladiče a kompresoru a smíchává se s dalším přídatkem CO₂, který je opět veden do extraktoru. Tento proces se opakuje až do úplného odstranění olejů, kdy zůstává pevná matrice obsahující pouze kovové a nekovové částice. Odpadní olej je pak dále shromažďován a uskladňován. Kovové a nekovové prvky z pevné matrice se pak dále dají použít jako legující prvky při výrobě oceli [8].



Obr. 1. Zjednodušené schéma procesu superkritické extrakce CO_2

2.3.2 Termické metody

Jako termické metody odstraňování odpadů lze označit takové technologie, při nichž dochází k působení na odpadní látku teplotou přesahující meze její chemické stability. Mezi termické metody převážně patří spalování, zplyňování, plasmové metody, pyrolýza a nízkoteplotní desorpce. Těmito postupy jsou původně nebezpečné látky v hořlavých odpadech přeměněny na poměrně neškodné produkty. Výše uvedené termické metody však nejsou konečným způsobem odstranění odpadů, protože zde vznikají vedlejší produkty jako je struska a plynné látky, které obsahují škodlivé plynné i pevné částice [12].

Základní rozdělení metod tepelného zpracování odpadů se rozlišuje podle charakteru prostředí v reakční komoře udávaným obsahem kyslíku vůči zpracovávanému odpadu. Z tohoto hlediska se rozlišují [12]:

1. Procesy oxidační – obsah kyslíku v reakční komoře je stejný nebo vyšší než obsah hořlavých látek ve zpracovávaném odpadu. Zde se řadí spalování odpadů. Tyto procesy se dále dělí na procesy:
 - nízkoteplotní – teplota v reakční komoře je do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - vysokoteplotní – teplota v reakční komoře je vyšší než $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

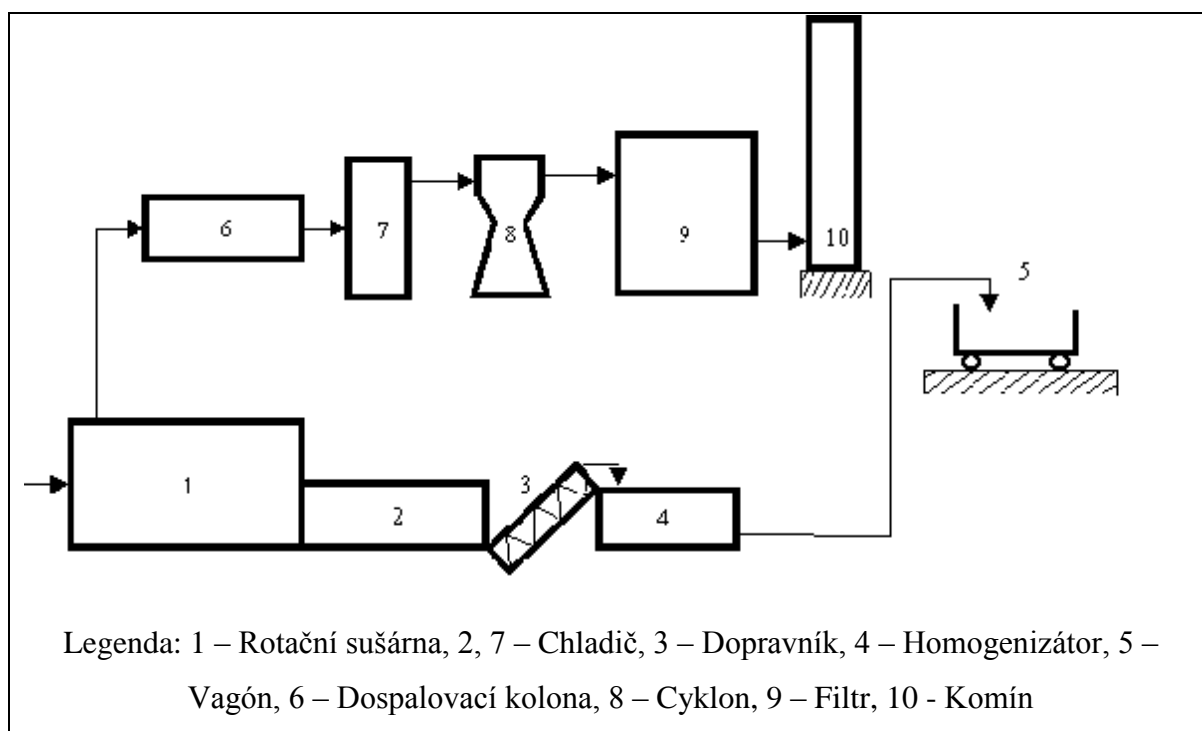
2. Procesy redukční – u těchto procesů je obsah kyslíku v reakční komoře nulový nebo mnohem menší než obsah hořlavých látek ve zpracovávaném odpadu. Mezi redukční procesy patří především pyrolýza a zplyňování.

V dalším textu se budu věnovat především procesům redukčním a to zejména pyrolýznímu zpracování odpadů. V posledním odstavci se také zmíním o jedné z možností zpracování kovonosných odpadů pomocí plasmového ohřevu.

Nízkoteplotní termální desorpce

Jedná se o proces, při kterém dochází k odstranění těkavých toxických látek ze zpracovávaného odpadu jeho ohřevem. Toto se obvykle děje na teplotu 300 – 450 °C. Tento ohřev probíhá v redukční atmosféře, aby zde nedocházelo k hoření. Takto desorbované plyny jsou pak spalovány v dohořivací komoře při teplotě 900 až 1200 °C, která zajišťuje bezpečnou termickou destrukci přítomných kontaminantů. Schéma technologického zařízení je uvedeno na obr. 1.

Tuto technologii využívá firma ArcelorMittal Ostrava, a. s. při úpravě zaoilejovaných okují [18].



Obr. 2. Schéma zařízení pro odolejování okují a okujových kalů

Pyrolýza

Alternativou spalovacích zařízení je v současné době pyrolýza, která se považuje za jednu z perspektivních metod při úpravě a odstraňování odpadů. Jedná se o termický rozklad organických látek bez přístupu oxidačních médií, jako jsou vzduch, kyslík, oxid uhličitý nebo vodní pára, vedoucí ke vzniku jednotlivých plynných, kapalných a tuhých produktů [12].

Princip této metody spočívá v rozkladu vysokomolekulárních organických látek na nízkomolekulární sloučeniny za vysokých teplot, které se zde pohybují v rozmezí 150 až 900 °C, na těkavé produkty a tuhý zbytek. Podle výše teploty se pyrolýza dělí na tři stupně [11,12]:

- nízkoteplotní pyrolýza, při které je rozmezí reakčních teplot do 500 °C,
- středněteplotní pyrolýza, v rozmezí reakčních teplot od 500 °C – 800 °C,
- vysokoteplotní pyrolýza, v rozmezí reakčních teplot nad 800 °C.

U nízkoteplotní pyrolýzy se hovoří jako o oblasti tzv. suché destilace, kde dochází k odštěpení bočních řetězců z vysokomolekulárních organických látek na látky nízkomolekulární. Při středně a vysokoteplotní pyrolýze pak dochází k štěpení a transformování kapalných organických látek na stabilní plyny, jakými jsou vodík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, methan, acetylen a jiné netěkavé plyny. U posledních dvou jmenovaných typů se toto štěpení a transformování organických látek uskutečňuje v rozmezí teplot od 500 °C do 1 200 °C [12].

Velký rozvoj pyrolýzních technologií nastal zejména v 70. letech 20. století, kdy se rozšířila myšlenka použitelnosti pyrolýzních procesů k hromadnému odstraňování odpadů, jelikož zařízení bylo jednodušší a tedy i méně ekonomicky náročné, produkovaná paliva se dala snadněji prodat a objem vznikajících plynných emisí byl v porovnání s množstvím spalin při spalování stejného množství odpadů minimální. Tyto důvody vedly v průmyslově vyspělých zemích k početné výstavbě menších i větších pyrolýzních zařízení. Postupem času se však zjistilo, že pyrolýza je mnohem nákladnější proces než spalování, což mnohdy vedlo k odstavení pyrolýzní technologie z provozu z ekonomických důvodů a jsou zde také problémy zejména s odstraňováním pevných materiálů (pyrolýzní koks) a kapalných uhlovodíků, které při tomto procesu vznikají. Dalšími produkty jsou

plynné složky, jakými jsou metan, sulfan, amoniak a jiné plyny. Pro srovnání uvádím rozdíly mezi spalováním a pyrolýzou v následující tabulce č. 2 [11-14].

Tab. 2. Srovnání metody spalování a pyrolýzy

Spalování	Pyrolýza
oxidace, reakce s kyslíkem	tepelný rozklad bez kyslíku
Spalovací teplota: 800 °C - 1 000 °C	Pyrolytická teplota: 500 °C - 1 000 °C
Produkty: škvára (struska) voda CO ₂ , NO _x , SO ₃ , a jiné záleží na změnu složení odpadu	Produkty: tuhý zbytek voda, kapalné uhlovodíky H ₂ S, CO _x , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , NH ₃ , a jiné málo záleží na změnu odpadu
tuhé odpady	tuhé a pastovité odpady
běžná metoda v praxi	méně často používaná metoda

V současné době použití pyrolýzy není tak časté, ale uvažuje se její využití pro přesně definované odpadní materiály s vysokou výhřevností, mezi takoveto druhy odpadních materiálů mohou patřit i odpady z mechanické a povrchové úpravy kovů, jako jsou právě již zmiňované kovové kaly. Studium možnosti využití pyrolýzy při úpravě určitých druhů odpadů se zabývají na řadě pracovištích [12, 13, 20, 21].

Pyrolýza plazmovým hořákem

Jedná se o speciální případ pyrolýzního postupu, také se označuje jako pyroplazmatický postup. Při pyrolýze plazmatickým hořákem se teplotní rozmezí pohybuje od 5 000 °C – 10 000 °C a uvolněné pyrolýzní plyny jako vodík, oxid uhelnatý a nízkomolekulární uhlovodíky se dají využít k získání energie. Nevýhodou této metody, která je stále ve stádiu vývoje je především její vysoká finanční náročnost [12].

Jako jeden ze způsobů možného zpracování kovonosných odpadů by mohlo být využití plazmového ohřevu. Tento způsob byl testován společností Vítkovice - Výzkum a vývoj, spol. s r. o. ve spolupráci s Fakultou metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Postup spočíval v tom, že zpracovávaný materiál (okuje, kaly nebo jejich směsi) se upravil sušením a mletím na velikost podle druhu odpadu aby byla zajištěna konstantní rychlost sypaní tohoto materiálu do plazmového reaktoru. Experimenty pak bylo zjištěno, že využití plazmového hořáku je výhodné i z hlediska ochrany životního prostředí, protože se získá kov potřebného

chemického složení, ale také inertní struska, která pak dále může být využita například ve stavebnictví [15].

Experimentální část je věnována chemické charakterizaci sledovaného odpadu a následnému zhodnocení vybrané recyklační technologie – pyrolýzy.

3. Experimentální část

Experimentální měření a stanovení chemického složení probíhalo na vzorcích, které byly poskytnuty společnostmi zabývajícími se strojním obráběním kovových materiálů. Jedná se o podniky působící v Moravskoslezském kraji. Pro lepší orientaci byly těmto vzorkům přiřazeny následující evidenční čísla:

- CNT 2171/10 – vzorek A,
- CNT 2172/10 – vzorek B,
- CNT 2173/10 – vzorek C.

Všechna níže popsaná stanovení a měření se prováděly v akreditovaných laboratořích Centra Nanotechnologií Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava.

V následujících odstavcích jsou postupně vyjmenovány principy metod a jsou blíže popsána zařízení, které byly využity při určení chemické charakteristiky studovaného odpadu. V další části jsou popsány postupy, kterými byly charakterizovány zvolené vzorky brusných kalů a poslední část je pak věnována pozornost experimentálnímu zhodnocení vybraného recyklačního postupu.

3.1 Použité experimentální metody a zařízení

Experimentální metody, které byly použity k charakterizaci materiálů lze rozdělit do tří skupin. První skupinou jsou metody pro stanovení kovových prvků v pevném vzorku a ve vodném výluhu a druhou skupinou pak metody pro stanovení organických látek jako jsou např. PAU, PCB a jiné uhlovodíky, třetí skupina metod pak poskytla doplňující informace jako je chování studovaného odpadu za vyšší teploty – diferenční termická analýza (DTA).

3.1.1 Metody chemické analýzy

Metody chemické analýzy, lze pak dále rozdělit podle jejich využití na metody:

1. spektroskopické (AAS, AES, XRFS),
2. chromatografické (GC, LC, IEC),
3. ostatní (stanovení NEL, DTA).

Metody spektroskopické

Atomová absorpční spektroskopie - AAS

Jedná se o spektrometrickou analytickou metodu, která se obecně označuje zkratkou AAS a slouží ke stanovení obsahu stopových i matričních koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku v kapalném stavu. Touto metodou lze stanovit až 60 prvků periodické tabulky s přesností od několika setin a po stovky ppm (parts per milion).

Princip této metody spočívá v tom, že se měří absorbance, což je množství světla pohlceného při průchodu analyzovaným vzorkem, který je převeden do atomárního stavu. Za tím účelem se roztok analyzovaného vzorku převede pomocí pneumatického kapilárního zmlžovače do plamene - plamenového atomizátoru. V atomizátoru se v prvním kroku odpaří rozpouštědla, následně se rozruší chemické vazby přítomných sloučenin a vzniknou volné atomy. Světelný paprsek výbojky s dutou katodou (označováno jako HLC) prochází atomizátorem a v důsledku interakce s volnými atomy dochází k poklesu intenzity světla, které dopadá na detektor. Absorbance je pak přímo úměrná koncentraci sledovaných atomů. Vedle plamenového atomizátoru se pro stanovení nízkých koncentrací využívá tzv. bezplamenová atomizace. Nejrozšířenější je atomizace v grafitovém atomizátoru.

Uvedenou metodou ve spojení a plamenovou atomizací se ve zkoumaných vzorcích stanovovaly koncentrace kadmia a hořčíku. Měření se pak provádělo na přístroji UNICAM 969, což je atomový absorpční spektrometr s plamenovou atomizací. Jedná se o dvoupaprskový jednokanálový absorpční spektrometr vybavený mikroprocesorem [15,16].

Atomová emisní spektroskopie - AES

Princip stanovení analyzovaného vzorku metodou AES spočívá v registraci fotonů vzniklých při přechodu valenčních elektronů z vyšší energetické hladiny do nižší. Základním krokem analýzy je převedení atomů analytu do excitovaného stavu. Protože atomy prvků mají charakteristické elektronové obaly, které se mění na excitovaný stav podle výběrových pravidel, má každý prvek své specifické spektrum. Metodu lze využít v kvalitativní analýze. Kvantitativní analýza sleduje intenzitu spektrálních čar, které jsou závislé na koncentraci přítomných atomů. V současnosti se k převedení analytů do excitovaného stavu využívá plazmatu. Spojením atomové emisní spektroskopie s tímto

budícím zdrojem se označuje mezinárodně uznávanou zkratkou AES-ICP (Atomic emission spectroscopy-Inductively coupled plasma) [6,16].

Při stanovení vzorků A - C byl použit přístroj AES - ICP firmy Jobin Yvon JY 24, zde se stanovovaly Al, Ca, Cr, Fe, Mn, Na, K, Pb, Ti, V, W a Zn v rozkladu v kyselinách HNO₃ a HF a ve vodném výluhu těchto odpadů.

Rentgenová fluorescenční spektroskopie - XRFS

Rentgenová fluorescenční spektroskopie poskytuje charakteristické čárové spektrum, které vzniká při přeskoku elektronu z vyšší energetické hladiny do volné energetické hladiny tzv. vakance vzniklé vysokoenergetickou ionizací. Pro každý atom je charakteristické jiné čárové spektrum. Jako budící energie zde slouží rentgenové záření, což je elektromagnetické záření odpovídajících vlnových délek (10 nm až 10⁻² nm) [6,16].

Využitím XRFS lze stanovit téměř všechny prvky s výjimkou několika nejllehčích, metodu lze také využít jak pro kapalnou, tak pro pevnou vzorky. Stanovení obsahu prvků ve výše uvedených vzorcích se provádělo na energiově disperzním rentgenovém spektrometru SPECTRO .

Metody chromatografické

Chromatografické metody analýzy se řadí mezi separační metody analytické chemie a umožňují kvalitativní a kvantitativní stanovení obsahu látek v analyzovaném vzorku. Princip chromatografické metody spočívá v distribuci složek analytu mezi dvě fáze. První fáze je pohyblivá, tzv. mobilní a druhá nepohyblivá, tzv. stacionární. Mobilní fázi bývá nejčastěji plyn nebo kapalina a fázi stacionární pak fáze pevná nebo kapalná [6,16]. Nejčastěji se těmito metodami stanovují organické látky, ale lze je využít i pro stanovení anorganických plynů a iontů. Pro účely bakalářské se používala:

- plynová chromatografie,
- kapalinová chromatografie,
- iontová chromatografie.

Kapalinová chromatografie

Kapalinová chromatografie (LC) v širším pojetí zahrnuje všechny chromatografické metody s kapalnou mobilní fází. Podle pokusného uspořádání se kapalinová chromatografie rozlišuje na chromatografii kolonovou (CC) a chromatografii v plošném

uspořádání (FBC), která může být buďto tenkovrstvá, tzv. na tenké vrstvě (TLC) nebo papírová (PC) [16].

Plynová chromatografie – GC

Využívá se k dělení směsi látek plynnou mobilní fází. Plynová chromatografie se dále dělí na dvě varianty, absorpční plynovou chromatografii obecně označovanou jako GSC (Gas solid chromatography), která je vhodná plyny a některé kapaliny o nízké molekulární hmotnosti a na rozdělovací plynovou chromatografii, označovanou jako GLC (Gas liquid chromatography). V současné době našla plynová chromatografie značné uplatnění v oblasti environmentální chemie, potravinářství, petrochemie, klinické chemie a při procesních a výstupních kontrolách v průmyslu. V analýze odpadních materiálů se používá ke stanovení benzenu, toluenu, xylenu, etylbenzenu a dále také ke stanovení ropných látek (NEL), které se v tomto případě stanovují jako uhlovodíky C₁₀ až C₄₀ [6,16].

Iontová chromatografie – IEC

Tato metoda chromatografické analýzy využívá rozdílnou afinitu dělených částic k opačně nabitým funkčním skupinám pevného měniče. Stacionární fází jsou zde pevné nebo gelové materiály s charakterem měniče iontů. Jedná se především o syntetické nerozpustné polyelektrolyty, které mohou podle své povahy vyměňovat buď kladné (katexy), nebo záporné (anexy) ionty z mobilní fáze [6].

Přístroje využívané při chromatografických stanoveních vzorků se rozdělují podle toho, jaká chromatografická metoda byla u stanovení použita. Pro účely experimentálního stanovení vzorků k této bakalářské práci bylo opět využito přístrojového vybavení CNT VŠB – TU Ostrava, a to přístrojů:

- Plynový chromatograf Agilent Technologies 6890N,
- Kapalinový chromatograf fy WATERS.

Metody ostatní

Spektrofotometrické stanovení fenolů

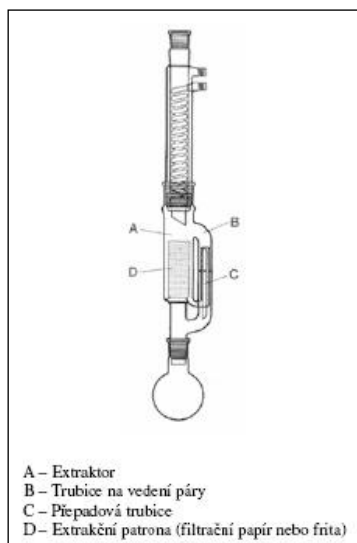
Stanovení fenolů ve vodách a vodných výluzích se provádí dle SOP č. OAA-08-12, které vychází z ČSN ISO 6439 [7]. Stanovení je založeno na destilačním oddělení fenolů z vodného prostředí a následnou reakcí oddestilovaných fenolových sloučenin s 4-minoantipyrinem při pH 10 v přítomnosti hexakynoželezitanu draselného. Reakcí

vznikají charakteristicky zabarvené anitipyrinová barviva. Jejich koncentrace se stanoví UV VIZ spektrofotometrií.

Stanovení NEL – extrakce hexanem

Extrakce neboli vyluhování určité složky ze směsi různých látek jejím rozpuštěním ve vhodném rozpouštědle se využívá k oddělování jedné látky od druhé. Patří tedy mezi dělicí metody používané v analytické chemii. Při extrakci pevných vzorků s obsahem organických látek se nejčastěji využívá tzv. kontinuální extrakce, například v Soxhletově extraktoru (obr. 3).

Postup stanovení NEL spočívá v jejich extrahování v Soxhletově přístroji. Vzorek se důkladně rozmělní v třecí porcelánové misce a pak se jím naplní papírová extrakční patrona, která se vloží do střední části přístroje. Páry vroucího rozpouštědla ve varných baňkách kondenzují v chladiči a rozpouštědlo postupně zaplňuje střední část extraktoru, po úplném zaplnění této části zkondenzovaným rozpouštědlem, kterým byl v tomto případě hexan, ztéká zpět do varné baňky, tato operace se provádí několikrát za sebou [16].



Obr. 3. Soxhletův extraktor

Diferenční termická analýza – DTA

Při metodě DTA lze sledovat všechny pochody, které probíhají při rovnoměrném zvyšování nebo snižování teploty zkoumané látky. Metoda diferenční termické analýzy tedy patří mezi tzv. dynamické metody. Umožňuje sledovat fyzikální a chemické změny, při kterých dochází s teplotou k hmotnostním změnám materiálu. Změny se sledují

v porovnávání se vzorkem srovnávacím, který se s teplotou nemění. Lze pak sledovat časovou závislost $\Delta T = f(T)$ - křivku přímého ohřevu, změny hmotnosti v závislosti na teplotě apod. Tato křivka je charakterizována píky, které určují kvantitativní složení vzorku [16].

Přístroj využívaný pro DTA je složen ze zdroje tepla, nosiče vzorků a nádobky pro umístění sledované látky a srovnávací látky, zařízení zajišťujícího lineární vzestup nebo pokles teploty, čidla měřícího teplotu sledované (nebo srovnávací) látky a teplotní rozdíl mezi nimi a zapisovacího zařízení, nebo softwarem [16].

Celkový organický uhlík - TOC

Součástí analýzy pevné fáze odpadu je podle platné legislativy stanovení parametru, který se nazývá celkový organický uhlík (Total Organic Carbon - TOC). Tento parametr vyjadřuje celkový obsah organických forem uhlíku ve sledovaném vzorku, kterým může být např. voda, zemina, odpad nebo emise a do určité míry také udává celkový obsah organických látek ve sledovaném vzorku. Měření TOC se provádělo v analyzátoru pro stanovení TOC MULTI N/C 3100 [6]. Uvedeným zařízením byl stanoven také obsah rozpuštěných organických látek ve vodném výluhu, jejichž obsah se označuje zkratkou DOC - rozpuštěný organický uhlík.

3.2 Chemická charakterizace sledovaného odpadu

Příprava a analýza vodného výluhu

Vodný výluh se připravoval podle ČSN EN 12 457-4 [22] z navážky 100 g vzorku. Navážené vzorky se umístily do skleněných vzorkovnic a zalily vodou. Takto upravené vzorky se poté umístily do třepacího zařízení, kde se podrobily 24 hodinovému vyluhování. Po ukončení doby vyluhování na třepáčce se vzorky filtrovaly přes filtrační papír se střední velikostí pórů 5 μm a získaný filtrát se poté podrobil další analýze metodami AAS, AES-ICP a metodou iontové chromatografie. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 3 Stanovení koncentrací látek ve vodném výluhu.

Tab. 3. Stanovení koncentrací látek ve vodném výluhu

Sledované ukazatele	Vzorek		
	A	B	C
DOC	159	3,59	3,01
pH	11,1	8,83	7,22
Chloridy	2,74	2,37	2,88
Fluoridy	<0,1	<0,1	<0,1
Sírany	4,67	5,56	4,81
RL	900	346	328
Fenolový index	<0,05	<0,05	0,17
As	<0,01	<0,01	<0,01
Ba	<0,05	<0,05	<0,05
Cd	<0,005	<0,005	<0,005
Cr celkový	<0,03	<0,03	<0,03
Cu	<0,03	<0,03	0,06
Hg	<0,001	<0,001	<0,001
Ni	<0,04	0,11	0,04
Pb	<0,05	<0,05	<0,05
Se	<0,01	<0,01	<0,01
Sb	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	<0,1	<0,1	0,54
Mo	2,17	0,66	0,21

Chemická charakterizace pevné fáze

Stanovení pevné fáze vzorků se provádělo rentgenfluorescenční spektrometrií, atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem po kyselinovém rozkladu pomocí směsi kyselin HNO_3 , HF a HCl, atomovou absorpční spektroskopií rovněž z rozkladu vzorku, podíl oleje ve vzorcích gravimetrickou metodou stanovení NEL po extrakci hexanem. Hlavním cílem charakterizace bylo zjistit obsahy metalurgicky významných kovů jako je Fe, Cr, W, V, Ni a Cr a vybraných znečišťujících látek jako jsou Cd, Pb, oleje. Naměřené hodnoty koncentrací stanovených prvků jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4. Stanovení koncentrací látek v pevné fázi

Analyt [%]	Jednotky	Vzorek		
		A	B	C
olej	%	5,32	8,24	29,24
Al	%	8,96	2,00	2,84
Ca	mg/kg	704	383	199
Cd	mg/kg	< 2	< 2	< 2
Cr (celk.)	%	0,50	1,08	3,74
Fe	%	73	80	76,0
Fe _{kov}	%	59,2	65,4	75,2
Mg	mg/kg	157	64	7,72
Mn	%	0,81	0,62	0,32
Na	mg/kg	1027	627	671
K	mg/kg	1530	775	1090
Pb	mg/kg	130	70	42
Ti	mg/kg	58	33	70
V	%	0,17	0,030	1,13
W	mg/kg	3050	1460	4110
Zn	mg/kg	357	187	149

Stanovení organických látek v pevné fázi

Koncentrace PCB

Pro stanovení koncentrace PCB v pevné fázi se provádělo plynovou chromatografií. Tato skupina látek se stanovovala jako suma kongenerů č. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 158. Hodnoty zjištěných koncentrací PCB jsou uvedeny v následující tabulce č. 5.

Tab. 5. Stanovení koncentrace PCB

Vzorek	Koncentrace kongenerů PCB _s [mg.kg ⁻¹]						
	28	52	101	118	138	153	180
A	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
B	30	<5	<5	<5	<5	<5	<5
C	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

Koncentrace PAU

Stanovení koncentrací PAU v pevné fázi vzorku se provádělo pomocí kapalinové chromatografie. Získané hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce č. 6.

Tab. 6. Stanovení koncentrací PAU

Sledované PAU [mg.kg ⁻¹]	Vzorek		
	A	B	C
Naphthalene	<0.002	<0.002	<0.002
Acenaphthylene	<0.002	<0.002	<0.002
Acenaphthene	<0.002	0.068	<0.002
Fluorene	<0.002	0.048	0.015
Phenanthrene	<0.002	0.114	0.124
Anthracene	0.015	0.037	0.038
Fluoranthene	<0.002	0.016	<0.002
Pyrene	<0.002	<0.002	<0.002
Benzo(a)anthracene	<0.002	0.004	0.002
Chrysene	<0.002	<0.002	0.019
Benzo(b)fluoranthene	0.004	<0.002	<0.002
Benzo(k)fluoranthene	<0.002	<0.002	<0.002
Benzo(a)pyrene	0.021	0.030	0.040
Dibenzo(ah)anthracene	<0.002	<0.002	<0.002
Benzo(ghi)perylene	0.032	0.047	0.051
Ideno(1,2,3-cd)pyrene	<0.002	0.005	0.007

Koncentrace BTEX

Stanovení těkavých aromatických látek se provádělo plynovou chromatografií a získané hodnoty se následně porovnávaly s přílohami č. 4 a 10 k vyhlášce č. 294/2005 Sb. (příloha č. 2 a 3 této práce). Tyto získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.

Tab. 7. Stanovení koncentrace BTEX

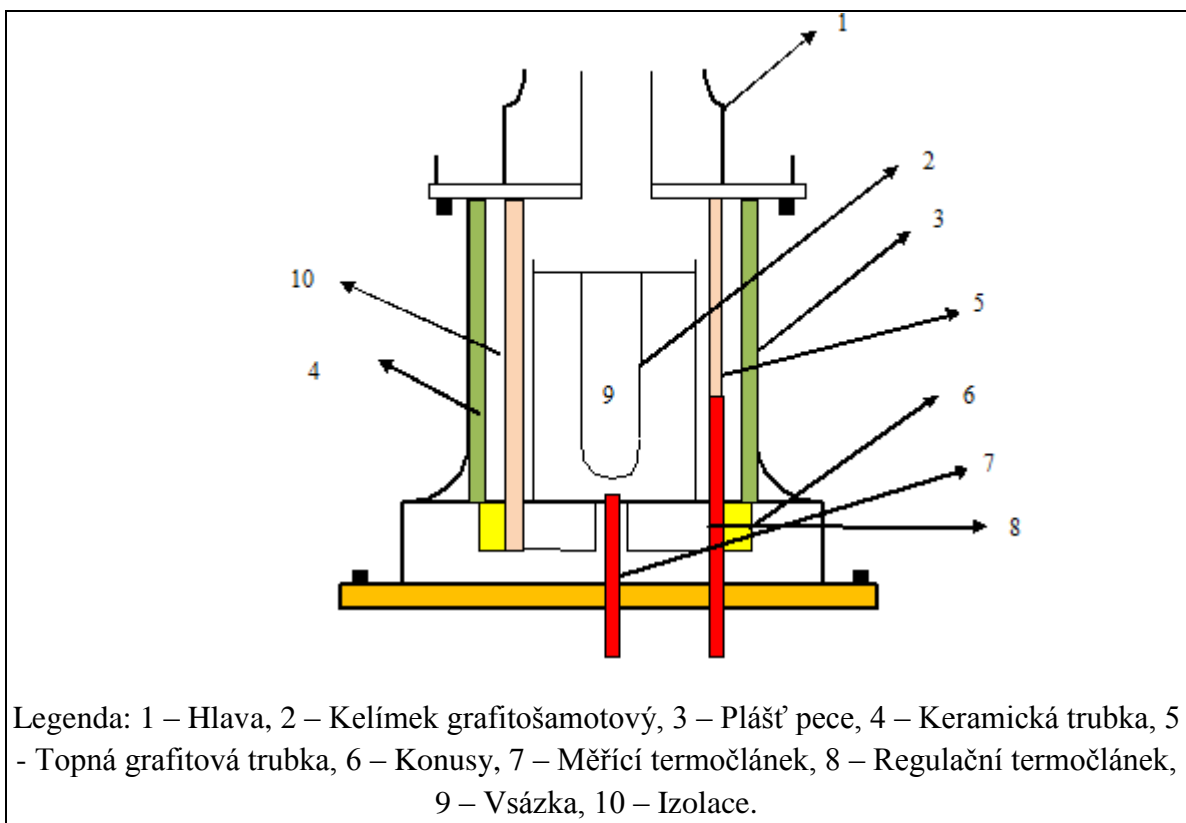
Vzorek	Koncentrace BTEX [mg.kg ⁻¹]			
	Benzen	Toluen	Etylbenzen	Xyleny
A	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
B	<0.01	0.14	<0.01	0.38
C	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

3.3 Experimentální ověření vybraného recyklačního postupu

Pro experimentální ověření možnosti využití pyrolýzy při úpravě a recyklaci kovových kalů bylo využito laboratorního zařízení, které bylo sestaveno ve spolupráci s VÚHŽ, a. s. a Centrem Nanotechnologií VŠB – TU Ostrava.

Pyrolýza – laboratorní jednotka

Na obrázku 4 je uveden detailní schematický náčrtek pyrolýzní pece použité pro experimentální ověření vybraného recyklačního postupu. Pro sběr dat pak byla využita sběrací jednotka Comet, tato jednotka má 16 vstupních kanálů určených pro sběr dat z pyrolýzní pece. Pro samotné nastavení daných teplot pak byly využity dva termočlánky typů PtRh10/Pt (obr. 4).



Obr. 4. Schematický náčrtek pyrolýzní pece

Samotný experiment probíhal za zvolených teplot 350 °C a 400 °C, a to u jednoho vybraného vzorku, kterým byl vzorek C. Experiment, se prováděl pro každou teplotu duplicitně s navážkou vzorku 30 g po dobu jedné hodiny a třiceti minut. Teplotní režim u obou teplot byl stejný, a to s rychlostí ohřevu 10 °C/min po dobu 30 min. Po

dosažení požadované teploty byl vzorek po dobu 1 hodiny na této teplotě udržován. Sledovanými veličinami zde byl hmotnostní úbytek vzorku a obsah oleje v pevném zbytku. Všechny získané hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 8 a 9.

Tab. 8. Hmotnostní úbytek a obsah oleje v tuhém zbytku získaného při teplotě 350 °C

Teplotní režim: 10 °C/min; t = 350 °C; Doba ohřevu: 1 ³⁰ h			
Vzorek	Navážka vzorku [g]	Úbytek hmotnosti vzorku [g]	Obsah oleje po experimentu [hmot. %]
C/1	30	10,5	< 0,01
C/2	30	9,6	< 0,01

Tab. 9. Hmotnostní úbytek a obsah oleje v tuhém zbytku získaného při teplotě 400 °C

Teplotní režim: 10 °C/min; t = 400 °C; Doba ohřevu: 1 ³⁰ h			
Vzorek	Navážka [g]	Úbytek hmotnosti vzorku [g]	Obsah oleje po experimentu [hmot. %]
C/11	30	9,9	< 0,01
C/22	30	10,1	< 0,01

Z každého experimentu byl v jednom vzorku tuhého produktu stanoven také obsah TOC. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 10.

Tab. 10. Hodnoty TOC ve vzorku C před a po pyrolýzní úpravě

Vzorek	TOC _{původní} [%]	TOC _{produkt 350 °C} [%]	TOC _{produkt 400 °C} [%]
C	11,09	2,52	2,40

4. Diskuse

Dříve než se sledovaný odpad podrobil vybranému recyklačnímu postupu pyrolýzy, bylo nutné znát jeho přesné chemické složení. Toto stanovení se provádělo jak v jeho pevné fázi, tak v jeho vodném výluhu, kde se sledovaly příslušné ukazatele znečišťujících látek uvedených vyhláškou MŽP č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání nebezpečných odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. Získané výsledky jsou uvedeny v Tab. 3 a 4. Dalšími sledovanými chemickými látkami byly PAU, PCB a BTEX. Všechny tyto látky se stanovovaly v pevné fázi odpadu.

Na základě výsledků analýzy vodného výluhu a jejich srovnání s tabulkou nejvyšších přípustných ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti se zjistilo, že u vzorku A byla překročena nejvyšší přípustná hodnota ukazatele DOC (tato hodnota činila 159 mg.l^{-1}) pro všechny třídy vyluhovatelnosti. Na základě této skutečnosti se vzorek A nedá zařadit ani do jedné z tříd vyluhovatelnosti a spadá do kategorie nebezpečných odpadů. Proto se musí ukládat pouze na skládku nebezpečných odpadů. Zbývající vzorky B a C lze zařadit do třídy vyluhovatelnosti IIb, a to z důvodu nadlimitní hodnoty obsahu Mo ve vodném výluhu. V obou vzorcích se tato koncentrace pohybuje nad limitní hodnotu třídy vyluhovatelnosti I ($0,05 \text{ mg.l}^{-1}$), ale vykazují nižší hodnotu, než udává třída vyluhovatelnosti IIb ($1,0 \text{ mg.l}^{-1}$). Naměřené hodnoty tohoto prvku u stanovovaných vzorků B a C činily $0,66 \text{ mg.l}^{-1}$ a $0,21 \text{ mg.l}^{-1}$. Ostatní hodnoty zbývajících ukazatelů se u obou vzorků pohybovaly pod limitními hodnotami první třídy vyluhovatelnosti.

Ve složení pevné matrice studovaného odpadu se sledovaly koncentrace kovových prvků a organických látek. Kovové prvky se analyzovaly metodami XRFS, AAS a ICP–AES, organické látky (olej-uhlovodíky $\text{C}_{10} - \text{C}_{40}$, PAU, PCB a BTEX) plynovou a kapalinovou chromatografií a gravimetricky. Jednou z vlastností tohoto odpadu je vysoký obsah kovového železa, kde největší koncentrace kovového železa je obsažena ve vzorku C, který obsahuje až 75,2 %. V ostatních dvou zbývajících vzorcích se koncentrace kovového železa pohybuje v intervalu 60 - 65 %. Tento odpad se po úpravě může využít jako druhotná surovina pro hutní průmysl. Zajímavé jsou také obsahy některých legujících prvků, jako jsou např. V, W a Cr. Nejvyšší obsah těchto legujících prvků byl zjištěn u vzorku C, ve kterém byl obsah V 1,13 %, W 0,411 % a Cr 3,74 %.

Z pohledu odpadové legislativy je nutné porovnat získané výsledky charakterizující pevnou fázi s tabulkou č. 2 uvedenou v příloze práce, která je součástí vyhlášky č. 294/2005 Sb. Sledovanými ukazateli byly prvky Cd, celkového Cr, Pb, V a olejů, což jsou látky, které tento odpad charakterizují. Bylo zjištěno, že u všech sledovaných vzorků byly jednoznačně překročeny hodnoty obsahu olejů vyjadřované v odpadové legislativě jako obsah uhlovodíků C_{10} až C_{40} , tyto hodnoty se pohybují v intervalu 0,03 % - 0,05 %. Z uvedeného vyplývá, že už jen na základě obsahů olejů nelze tento odpad využívat na úpravu povrchu terénu ani nesmí být ukládány na skládky skupiny S-inertní odpad. Z hlediska obsahu Pb překročuje limitní koncentrace pro odpady používané na povrchu terénu pouze vzorek A, a to o 30 mg.kg^{-1} . Vzorek C výrazně překročil limitní koncentrace v obsahu V, protože obsahuje téměř 63 krát vyšší limitní hodnotu (180 mg.kg^{-1}). Všechny tři vzorky se vyznačují dále tím, že překračují limitní koncentrace obsahu celkového Cr, a to opět několikanásobně (25 krát a více). Z důvodu překročení uvedených hodnot nesmí být žádný ze vzorků odpadu využíván na povrchu terénu.

Další charakteristikou, která se sleduje z pohledu ukládání na skládky je obsah BTEX limitován 6 mg.kg^{-1} . Tomuto kritériu vyhovují všechny sledované vzorky, ale vzorek B překročuje 30 násobně obsah PCB. Při srovnání těchto nejvyšších přípustných koncentrací bylo zjištěno, že u vzorku A je suma koncentrací PAU $0,096 \text{ mg.kg}^{-1}$, u vzorku B $0,383 \text{ mg.kg}^{-1}$ a u vzorku C $0,312 \text{ mg.kg}^{-1}$. Všechny tyto hodnoty koncentrací PAU byly ve všech vzorcích nižší, než udávají příslušné přílohy vyhlášky č. 294/2005 Sb., tato nejvýše přípustná hodnota koncentrace dle přílohy č. 2 této bakalářské práce je 80 mg.kg^{-1} a přílohy č. 3 je 6 mg.kg^{-1} . Jak je již uvedeno v předcházejícím odstavci, všechny vzorky překračují limitní hodnoty obsahu olejů pro odpady, které nesmí být ukládány na skládky skupiny S-inertní odpad.

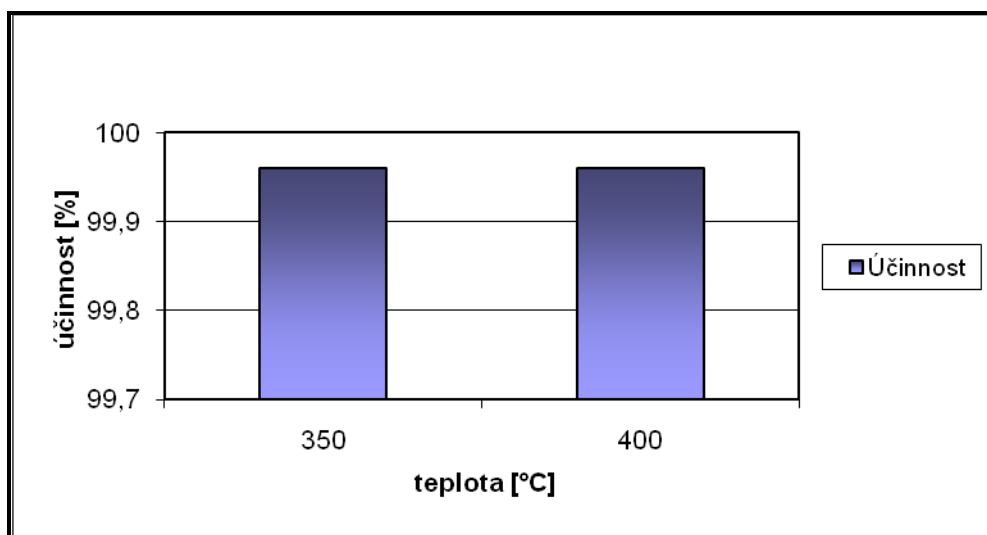
S ohledem na vysoký obsah olejů se jeví jako vhodná technologie jejich odstranění pyrolýza. Po výše uvedené chemické charakterizaci vzorků odpadu bylo provedeno experimentální měření na pyrolýzní jednotce ve VÚHŽ, a. s. v Dobré. Jednalo se o vstupní experiment na této experimentální jednotce a provádělo se pouze u jednoho vybraného vzorku, u kterého se sledovaly tyto následující hodnoty ukazatelů: obsah oleje a celkový organický uhlík ve vstupním vzorku a v tuhém zbytku po provedení pyrolýzy.

Měření probíhalo při dvou stanovených teplotách 350°C a 400°C a to s teplotním režimem 10°C/min po dobu 1h a 30 min, kde 30 minut vyjadřuje náběh na požadovanou

teplotu a 1 hodina výdrž na požadované teplotě. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 8 – 10. Účinnost procesu odstranění oleje ze vzorku se zjišťovala za pomoci vzorce (1), kde bylo vypočteno, že odstranění oleje je 99,96 %, grafické znázornění účinnosti odstranění oleje v závislosti na použitých teplotách je uvedeno v grafu 1.

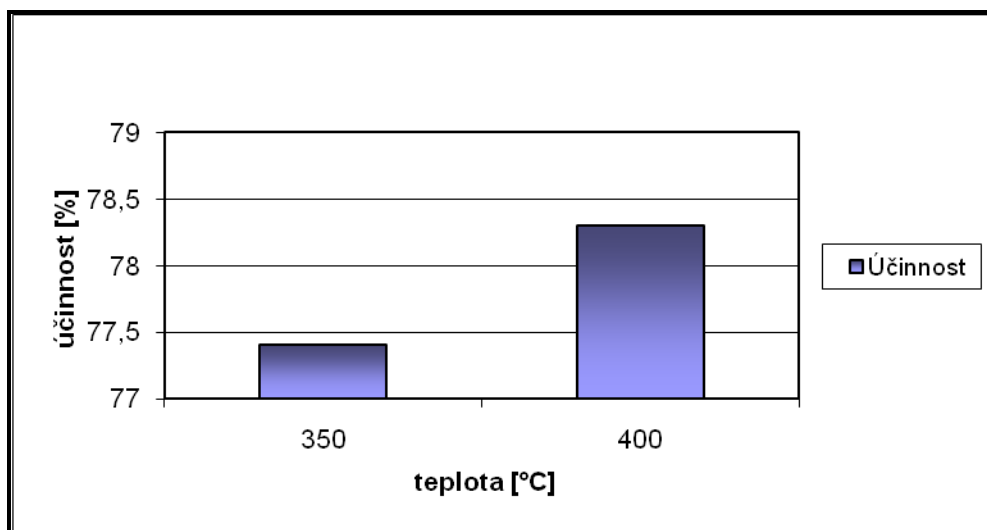
$$\xi = \frac{100 * w_{pr}}{w_p} \quad [\%] \quad (1)$$

kde ξ je účinnost odstranění oleje (resp. TOC) ze vzorku [%],
 w_{pr} - obsah oleje (resp. TOC) v produktu přepočtený na původní vzorek [%],
 w_p - obsah oleje (resp. TOC) v původním vzorku [%].



Graf 1. Závislost účinnosti odstranění oleje na teplotě

V tabulce 10 jsou uvedeny procentuální hodnoty TOC před a po provedení experimentu. Výpočet procentuální účinnosti odstranění TOC se provedl na základě výpočtu uvedeného výše. Grafické znázornění výsledků je uvedeno v grafu 2.



Graf 2. Závislost účinnosti odstranění TOC na teplotě

Z vypočtených účinnosti odstranění TOC vyplývá, že zvýšení teploty pyrolýzy vedlo pouze ke zvýšení účinnosti o 1,1 %.

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zhodnotit vybrané vzorky kovových kalů z hlediska jejich chemického složení a jejich následnému využití jako druhotné suroviny v další metalurgické výrobě. Při určování chemického složení vzorků se využilo analytických metod, jako XRFS, AAS, ICP–AES na určení chemického složení vodného výluhu a pevné fáze odpadu, dále metod chromatografických pro stanovení organických látek, a to zejména kapalinové a plynové chromatografie a pro stanovení olejů byla využita gravimetrická metoda.

K charakterizaci byly vybrány tři vzorky, které byly poskytnuty společnostmi zabývajícími se zpracováním kovů v Moravskoslezském kraji. Jednou z vlastností tohoto typu odpadu je vysoký obsah železa, který se zde pohybuje v rozmezí 59 % - 76 %, a jiných legujících prvků, jako jsou např. Cr, V a W. Z tohoto důvodu by se tento odpad mohl dále recyklovat v hutním komplexu. U těchto vzorků byl za pomoci výše uvedených metod zjištěn vysoký obsah oleje. Především z důvodu obsahu oleje nelze tyto vzorky ukládat na skládky skupiny S-inertní odpad, nelze je použít ani na povrch terénu a z hlediska zařazení podle vyluhovatelnosti spadají do kategorie nebezpečný odpad. Jako jedna z možností jak upravit odpad tak, aby jej bylo možno použít v hutním průmyslu, byla vybrána pyrolýza: Hlavní výhoda této technologie spočívá v možnosti odstranění kapalných fází, především olejů.

Pro ověření vhodnosti využití tohoto vybraného recyklačního postupu byl vybrán vzorek s nejvyšším obsahem oleje (vzorek C), který ze všech tří obsahoval také největší množství kovového železa. Experimentální měření se provádělo v pyrolýzní peci sestavené v VÚHŽ, a. s. v Dobré. Samotný experiment se prováděl při dvou stanovených teplotách 350 °C a 400 °C. Na základě analýzy tuhého zbytku (stanovení oleje a obsahu TOC) se zjišťovala účinnost procesu. Uvedený postupem se materiál zbavil obsahů olejů (účinnost odstranění byla téměř 100 %). Rovněž účinnost odstranění TOC dosahovala téměř 80 %. Z experimentů dále vyplývá, že zvýšením teploty pyrolýzy o 50 °C se nemění účinnost odstranění olejů, účinnost odstranění TOC vede ke zvýšení pouze o 1,1 %. Z tohoto pohledu se jeví jako dostatečná teplota pyrolýzy 350 °C. Pro definitivní návrh podmínek vedení pyrolýzy procesu jako např. rychlost ohřevu, teplota a doba trvání pyrolýzy, tak aby byla co nejúčinnější a zároveň ekonomická a ekologická je nutné experimenty rozšířit také na sledování složení plyných produktů.

6. Použitá literatura

- [1] SEIDLEROVÁ, J. *Metody hodnocení metalurgických odpadů*. Vyd. 1. Repronis, Ostrava, 2009. 119 s. ISBN 978 – 80 – 7329 – 216 – 4.
- [2] *Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, s poslední změnou na zákon č. 383/2008 Sb.*
- [3] *Vyhláška MŽP ČR č. 294/2005 Sb. ze dne 11. července 2005, o podmínkách ukládání nebezpečných odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 sbírky, o podrobnostech nakládání s odpady*
- [4] *CENIA: Informační systém odpadového hospodářství* [online]. Praha: Česká informační agentura CENIA, aktualizováno 11. 4. 2010 [cit. 2010-4-11]. Dostupný na WWW:
<[http:// http://isoh.cenia.cz/groupisoh/fin.php](http://isoh.cenia.cz/groupisoh/fin.php)>
- [5] DAHMEN, N.; SCHÖN, J.; SCHMIEDER, H.; EBERT, K. Supercritical fluid extraction of grinding and metal cutting waste contaminated with oils. *American Chemical Society*, 1997, chapter 19, p. 273 – 279.
- [6] SEIDLEROVÁ, J.; PLACHÁ, D.; KRATOŠOVÁ, G. *Analytická chemie odpadních materiálů*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2006. 121 s. ISBN 80 – 248 – 1010 – 7.
- [7] *Standardní operační postup CNT: SOP č. OAA-12-08: Spektrometrické stanovení fenolů ve vodách*. Vydání č. 1, aktualizace č. 1, účinnost od 1. 12. 2005. CNT VŠB-TUO.
- [8] FU, H.; MATTHEWS, M. A. Separation processes for recovering alloy steels from grinding sludge: Supercritical carbon dioxide extraction and clearing. *Marcel Dekker, Inc.*, 1999, p. 1411 – 1419.
- [9] *Věstník Ministerstva životního prostředí*, ročník XII, částka 12, prosinec 2002. 52 s.
- [10] *Vyhláška MŽP ČR č. 381/2001 Sb. ze dne 17. října 2001, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů)*.

- [11] HLAVATÁ, M. *Odpadové hospodářství*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2007. 174 s. ISBN 978 – 80 – 248 – 0737 – 9.
- [12] OBROUČKA, K. *Termické odstraňování a energetické využívání odpadů*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, FMMI, katedra ochrany životního prostředí v průmyslu, 2001. 143 s. ISBN 80 – 248 – 0009 – 8.
- [13] FONTS, I.; AZUARA, M.; GEA, G.; MURRILO, M. B. *Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge*. Spain, Zaragoza: University of Zaragoza, Chemical and Environmental Engineering Department, 2008, 32 s. Spain.
- [14] *Odpady jsou a budou: Pyrolýza vs. Spalování* [online]. Ulrich Radek, Ing., aktualizováno 26. 1. 2010 [cit. 2010-3-5]. Dostupný na WWW:
<http://www.odpady.wbs.cz/Pyrolyza_vs_Spalovani.html>
- [15] BROŽOVÁ, Silvie. Alternativní možnosti zpracování kovonosných oxidických odpadů s využitím plazmového ohřevu. In BROŽOVÁ, Silvie (ed.). *Sborník z mezinárodního semináře "Agglomerace železných rud": květen 2007, VŠB – TO Ostrava*. Vyd. 1. Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2007, s. 44 – 47. ISBN 978 – 80 – 248 – 1684 – 5.
- [16] ZÝKA, J. *Analytická příručka I a II díl*. Vyd. 4. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1988. 670 s, 821 s. ISBN 04 – 611 – 88.
- [17] KOMÁREK, J. *Atomová absorpční spektroskopie*. Vyd. 1. Brno: Masarykova univerzita v Brně, 2000. 85 s. ISBN 80-210-2500-X.
- [18] *Zařízení pro odolejování okujů a okujových kalů* [online]. ArcelorMittal Ostrava a. s., aktualizováno 23. 3. 2010 [cit. 2010-3-23]. Dostupný na WWW:
<http://www.arcelormittal.com/ostrava/AM_ecologyz_s8_cz.html>
- [19] *Superkritické kapaliny* [online]. Masarykova univerzita Brno, aktualizováno 1. 1. 2010 [cit. 2010-3-17]. Dostupný na WWW:
<http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/superkriticke_kapaliny.pdf>
- [20] SHIE, J-L, JYH-PING, L., CHING-YUAN, CH., SHIN-MIN, S., DUU-JONG, L., WU, CH-H. *Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes*. Taiwan: National Taiwan University, 2003, s. 695 – 707.

- [21] GRAMMELIS, P., BASINAS, P., MALLIOPOULOU, A., MAKELLAROPOULOS, G. *Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels*. Greece: Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, 2008, s. 195 – 205.
- [22] ČSN EN 12457-4 (838005). *Charakterizace odpadů: Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalně a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)*. Praha: český normalizační institut, 2003. 29 s.

Seznam příloh

Příloha č. 1 - Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti dle přílohy č. 2 vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Příloha č. 2 – Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin pro odpady, které nesmějí být ukládány na skládky skupiny S – inertní odpad dle přílohy č. 4 vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Příloha č. 3 – Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v sušině odpadů dle přílohy č. 10 vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Seznam obrázků a grafů

1. Seznam obrázků

Obr. 1. Zjednodušené schéma procesu superkritické extrakce CO ₂	13
Obr. 2. Schéma zařízení pro odolejování okují a okujových kalů	14
Obr. 3. Soxhletův extraktor.....	22
Obr. 4. Schematický náčrt pyrolýzní pece	27

2. Seznam grafů

Graf 1. Závislost účinnosti odstranění oleje na teplotě.....	31
Graf 2. Závislost účinnosti odstranění TOC na teplotě	32

Seznam tabulek

Tab. 1. Výhody a nevýhody metody extrakce superkritickým CO ₂	12
Tab. 2. Srovnání metody spalování a pyrolýzy	16
Tab. 3. Stanovení koncentrací látek ve vodném výluhu	24
Tab. 4. Stanovení koncentrací látek v pevné fázi	25
Tab. 5. Stanovení koncentrace PCB	25
Tab. 6. Stanovení koncentrací PAU	26
Tab. 7. Stanovení koncentrace BTEX	26
Tab. 8. Hmotnostní úbytek a obsah oleje v tuhém zbytku získaného při teplotě 350 °C ..	28
Tab. 9. Hmotnostní úbytek a obsah oleje v tuhém zbytku získaného při teplotě 400 °C ..	28
Tab. 10. Hodnoty TOC ve vzorku C před a po pyrolýzní úpravě	28

Seznam použitých zkratek a symbolů

A, B, C	označení vzorků CNT 2171/10, CNT 2172/10, CNT 2173/10
AAS	atomová absorpční spektroskopie
AES – ICP	atomic emission spectroscopy – inductively coupled plasma
atm.	atmosferický
BTEX	těkavé aromatické látky (benzen, toluen, etylbenzen, xyleny)
CC	kolonová chromatografie
CENIA	Česká informační agentura životního prostředí
CNT	Centrum nanotechnologií
č.	číslo
ČR	Česká republika
DTA	diferenční termická analýza
EEC	směrnice evropského parlamentu
EU	Evropská unie
FBC	chromatografie v plošném uspořádání
g	gram
GC	plynová chromatografie
GLC	Gas liquid chromatography
GSC	Gas solid chromatography
HLC	výbojka s dutou katodou
h	hodina
IEC	iontová chromatografie
kg	kilogram
KNK	kyselinová neutralizační kapacita
LC	kapalinová chromatografie
mg	miligram

min	minuta
MPa	mega pascal
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
např.	například
NEL	nepolární extrahovatelné látky
nm	nanometr
Obr.	obrázek
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenylly
PC	papírová chromatografie
ppm	parts per milion
RFS	rentgenová fluorescenční spektroskopie
S-IO	skládka inertního odpadu
S-OO	skládka ostatního odpadu
t	teplota
Tab.	tabulka
TLC	chromatografie na tenké vrstvě
TOC	celkový organický uhlík
UV VIZ	ultrafialová a viditelná oblast záření
VŠB – TU	Vysoká škola báňská – Technická univerzita
VÚHŽ	Výzkumný ústav hutnictví železa
XRFS	rentgenová fluorescenční spektroskopie
ZNK	zásaditá neutralizační kapacita
μm	mikrometr